

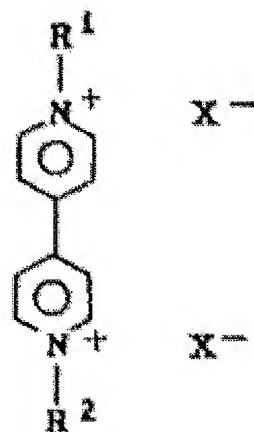
# HIGH POLYMER GEL

**Patent number:** JP1230608  
**Publication date:** 1989-09-14  
**Inventor:** KOJIMA HIDETSUGU; OSADA YOSHIHITO  
**Applicant:** CASIO COMPUTER CO LTD; OSADA YOSHIHITO  
**Classification:**  
- International: **C08F18/22; C08F18/14; C08F246/00; C08J3/07; C08F18/00; C08F246/00; C08J3/02; (IPC1-7): C08F18/22; C08F246/00**  
- european:  
**Application number:** JP19880057683 19880311  
**Priority number(s):** JP19880057683 19880311

Report a data error here

## Abstract of JP1230608

**PURPOSE:**To obtain a high polymer gel useful as a stable electrochromic material by polymerizing or crosslinking a viologen deriv. obtd. by reacting 4,4'-bipyridyl with a halogenated vinyl compd. with another polymer. **CONSTITUTION:**A viologen deriv. is obtd. by reacting 4,4'-bipyridyl with a halogenated vinyl compd. (e.g., vinyl chloroacetate) in a solvent (e.g., ethanol) at a molar ratio of 1:2 and thereafter washing the reaction product with a solvent which is a poor solvent for the reaction product but a good solvent for said raw materials (e.g., dimethyl ether). Then, a high polymer gel contg. a viologen deriv. unit of the formula (wherein R<1> is a group having a vinyl group unit, R<2> is a group having a vinyl group unit or having no such a group and X is a counter ion) in its molecular structure is obtd. by adding the obtd. viologen deriv., another polymer (e.g., polyacrylamide, polyacrylic acid etc.) and, if necessary, an initiator (e.g., K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) in water and polymerizing and crosslinking the mixture.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-230608

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>C 08 F 18/22  
246/00

識別記号

MLL

庁内整理番号

8830-4 J

④公開 平成1年(1989)9月14日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑤4発明の名称 高分子ゲル

②特 願 昭63-57683

②出 願 昭63(1988)3月11日

⑦2発 明 者 小 島 英 嗣 東京都八王子市石川町2951番地の5 カシオ計算機株式会  
社八王子研究所内

⑦2発 明 者 長 田 義 仁 茨城県水戸市堀町1147-94

⑦1出 願 人 カシオ計算機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目6番1号

⑦1出 願 人 長 田 義 仁 茨城県水戸市堀町1147-94

⑦4代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

## 明 細 書

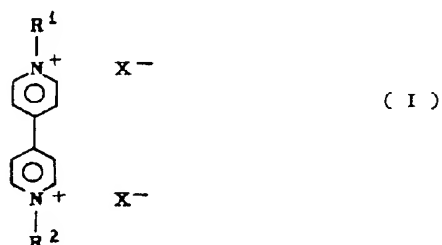
## 1. 発明の名称

高分子ゲル

## 2. 特許請求の範囲

(1) ビオロゲン誘導体単位を分子構造中に含む  
高分子ゲル。

(2) ビオロゲン誘導体単位が、一般式



(ここで、R¹ はビニル基部位を有する置換基、  
R² は、ビニル基部位を含むか含まない置換基、  
Xは対イオン)で示されるビオロゲン誘導体のも  
のである請求項1記載の高分子ゲル。

(3) R¹ および R² が、それぞれ、ビニル基部

位を有する請求項2記載の高分子ゲル。

(4) R¹ および R² が、それぞれカルボン酸ビ  
ニルエステル基である請求項2記載の高分子ゲ  
ル。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、新規高分子ゲルに関する。

## 〔従来の技術〕

ビオロゲン化合物は、還元により呈色(主とし  
て、無色から青色)するので、その性質を利用し  
て、エレクトロクロミック表示素子(以下、EC  
素子という)への応用開発が進められている。ビ  
オロゲン化合物は、また、上記性質に基づいて、  
各種還元の指示薬としても使用されている。

EC素子への応用の観点から、還元時の色が異  
なる各種ビオロゲン化合物が合成され、多色化が  
可能な表示材料として注目されている。また、劣  
化を抑制するために、ビオロゲンの2個の窒素原  
子上の置換基を極端に非対称化させたもの、酸化  
還元電位幅を広げるため、ビオロゲンの二量体、

三量体等のビオロゲン重合体も合成されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、従来のビオロゲン化合物は、いずれも溶液として使用されている。その場合、表示極で還元が生起しビオロゲン還元体は表示極に析出するが、この析出したビオロゲン還元体は電解液中を拡散し消失するため、メモリー性が劣る。また、振動により電解液に流動が生じると、色むらができ、着色の安定性を欠くきらいがある。

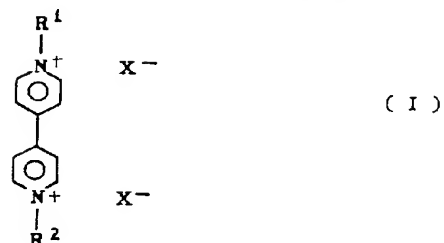
したがって、この発明の目的は、安定なEC材料として有用な、ビオロゲン誘導体単位を分子構造中に含む高分子ゲルを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記課題を解決するために、この発明は、ビオロゲン誘導体単位を分子構造中に含む高分子ゲルを提供する。

上記ビオロゲン誘導体単位は、ビニル基部位を1個または2個以上有するビオロゲン誘導体の単

位であり、この誘導体単位は、一般式



(ここで、 $R^1$  はビニル基部位を有する置換基、 $R^2$  は、ビニル基部位を含むか含まない置換基、 $X$  は対イオン) で示されるビオロゲン誘導体の単位であり得る。

上記式 (I) において、通常、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ、ビニル基部位を有する。また、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ、カルボン酸ビニルエステル基であり得る。

上記ビオロゲン誘導体は、4, 4'-ビピリジルとハロゲン含有ビニル系化合物とを反応させることにより製造することができる。

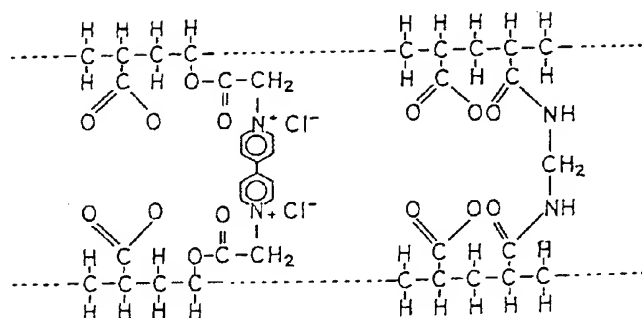
ハロゲン含有ビニル化合物としては、例えば、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化アクリル、ハロゲン化アクリリル等のハロゲン化ビニル化合物；モノハロ酢酸ビニル、モノハロプロピオン酸ビニル、モノハロ酪酸ビニル、モノハロカプロン酸ビニル、モノハロカプリル酸ビニル、モノハロラウリン酸ビニル、モノハロミリスチン酸ビニル、モノハロパルミチン酸ビニル、モノハロステアリン酸ビニル等のモノハロカルボン酸ビニルエステルを挙げることができる。

上記ビオロゲン誘導体を製造するに当り、4, 4'-ビピリジルとハロゲン含有ビニル系化合物とを、両者の良溶媒（例えば、エタノール）中において、例えばモル比 1 : 2 の割合でよくかき混ぜながら反応させる。反応温度は、室温でよいが、加熱してもよい。反応終了後、反応生成物に対して貧溶媒であるが 4, 4'-ビピリジルおよびハロゲン含有ビニル系化合物に対して良溶媒である過剰量の溶媒（例えば、ジメチルエーテル）中で洗浄し、生成物を得る。

上記ビオロゲン誘導体は、ビニル基部位を有するので、それ自体または他のポリマーと重合あるいは架橋して高分子ゲルを形成できる。そのような他のポリマーの例を挙げると、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリ-4-ビニルピリジンおよびその四級化物、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアルコール、寒天、アルギン酸、コラーゲン、ゼラチン、アラビアゴム、でんぶん等である。これらポリマーを構成するモノマーを前記ビオロゲン誘導体の存在下に水中において重合させると、この発明の高分子ゲルが製造できる。

この発明の高分子ゲルの製造方法を例示すると、水中に、上記モノマー、ビオロゲン誘導体、および開始剤（例えば、過硫酸カリウム等）を加え、30℃ないし80℃の温度、望ましくは40

でないし70℃の温度で重合させる。なお、この場合塩化第1鉄を開始剤に共存させ、いわゆるレドックス重合法によって0℃といった低温で重合させることもできる。また、開始剤の使用に代えて、放射線、電子線等を照射することにより、重合を開始させることもできる。ゲルの硬さを増加させるために、他の架橋剤（例えば、N，N-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレート等）を加えてもよい。得られた高分子ゲルを構成する高分子中におけるピオロゲン誘導体単位の割合は、通常、0.001モル%以上である。ちなみに、ピオロゲン誘導体として下記実施例1(A)で得たピオロゲン誘導体を用い、アクリル酸を、N，N-メチレンビスアクリルアミドの存在下に重合させると、式



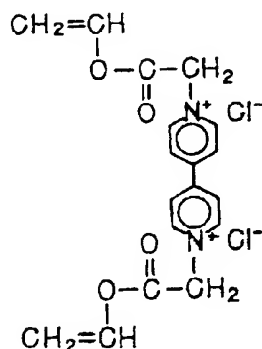
で示される構造を有する高分子ゲルが得られる。

なお、高分子ゲル中の電導度を増加させるために、支持電解質を加えてもよい。好ましい支持電解質としては、塩化カリウム、臭化カリウム、硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、硫酸等である。

#### [実施例]

#### 実施例 1

(A) 4，4'-ジビリジルおよびモノクロロ酢酸ビニルをモル比1：2の割合で、モノクロロ酢酸ビニルの体積の0.5倍量のエタノール中に加え、よく混ぜながら室温で72時間反応させた。この反応生成物を過剰のジメチルエーテルで洗浄し、ろ紙でろ過した後、乾燥した。これを液体クロマトグラフィーに供し、所望分画を集め、下記一般式で示される所望のピオロゲン誘導体を得た。このピオロゲン誘導体は、非常に吸水性に富んでいた。



このピオロゲン誘導体の赤外吸収スペクトルを第1図に示す。また、その元素分析結果は以下の通りであった。

C：54.35 (計算値 54.44)

N：7.12 (計算値 7.05)

このピオロゲン誘導体はエレクトロクロミック効果を示し、還元により青色に変化した。溶媒が水の場合、着色時の紫外吸収スペクトルは第2図に示す通りであった。

(B) 精製したアクリルアミドおよび水を重量比2：8で混ぜ、これに実施例1(A)で得たピオロゲン誘導体を0.02Mの割合で加え、さらに開始剤として過硫酸カリウムをアクリルアミドの1.18モル%の割合で加えた。この混合物をよくかき混ぜ、凍結脱気後、重合させて高分子ゲルを得た。このゲルを一对の酸化スズ透明電極間に充填し、厚さ1.2mmのセルを作製した。このセルに3.5Vの直流電圧を印加すると青色に着色した。このセルに振動を与えても色むらは見られなかった。このときの発色特性を第3図に示

す(曲線b)。なお、実施例1(A)で得たビオロゲン誘導体の0.02M水溶液を使用した場合の発色特性は第3図の曲線aに示す通りであった。

#### 実施例 2

精製したアクリルアミドおよび水を重量比2:8で混ぜ、これに実施例1(A)で得たビオロゲン誘導体を0.02Mの割合で加え、さらに開始剤として過硫酸カリウムをアクリルアミドの1.18モル%の割合で、および支持電解質として塩化カリウムを0.03Mの割合で加えた。この混合物をよくかき混ぜ、凍結脱気後、重合させて高分子ゲルを得た。このゲルを一對の酸化スズ透明電極間に充填し、厚さ1.2mmのセルを作製した。このセルに3.5Vの直流電圧を印加すると青色に着色した。その際の着色速度は、支持電解質が添加されていないものに比較して約4%増加した。また着色時に振動を与えても、色むらは見られなかった。

#### 実施例 3

スペクトル、第3図は、高分子ゲルの発色特性を示すグラフ図。

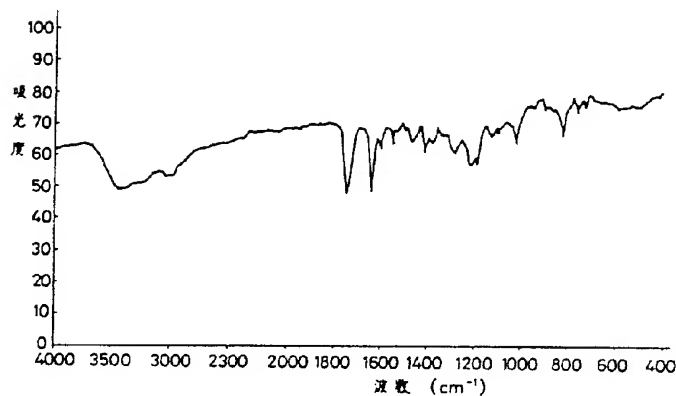
精製したアクリルアミドおよび水を重量比1:9で混ぜ、これに実施例1(A)で得たビオロゲン誘導体を0.02Mの割合で加え、さらに架橋剤としてN,N-メチレンビスアクリルアミドをアクリルアミドの1モル%の割合で、および開始剤として過硫酸カリウムをアクリルアミドの1モル%の割合で加えた。この混合物をよくかき混ぜ、凍結脱気後、重合させて高分子ゲルを得た。このゲルは、架橋剤を加えない場合に比べて硬くなり、圧力に対する強度が増加した。このゲルを一對の酸化スズ透明電極間に充填し、厚さ1.2mmのセルを作製した。このセルに3.5Vの直流電圧を印加すると青色に着色した。

#### 〔発明の効果〕

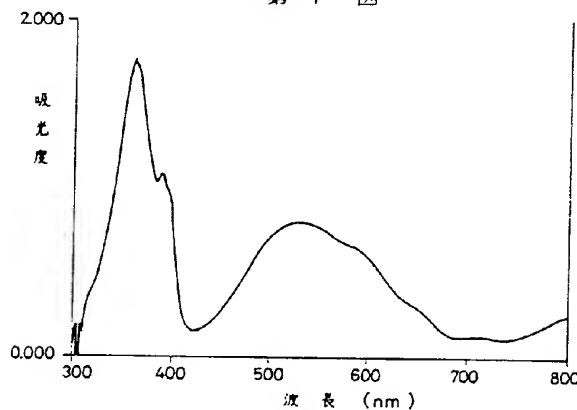
以上説明したように、この発明によれば、安定な着色特性を示すEC材料として有用な高分子ゲルが提供される。

#### 4. 図面の簡単な説明

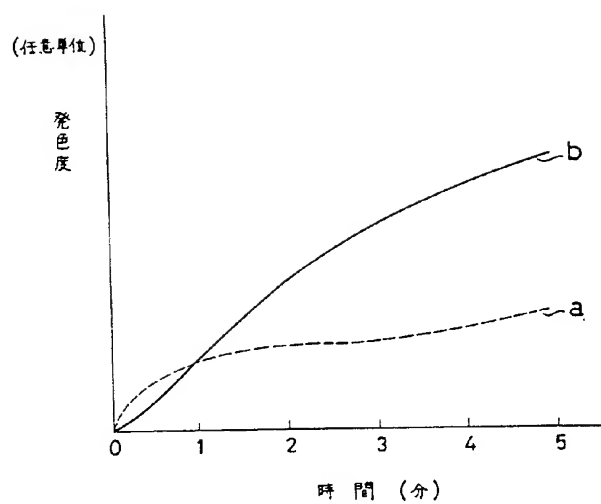
第1図は、ビオロゲン誘導体の赤外吸収スペクトル図、第2図は、ビオロゲン還元体の紫外吸収



第 1 図



第 2 図



第 3 図